

Enhanced English Abstract for DE4239830

1 / 1 WPAT - ©The Thomson Corp. - image

Derwent Accession :

1993-189615 [24]

CPI Accession :

C1993-083939

Non-CPI Accession :

N1993-145727

Title :

Photosensitive electrodeposition resist coating compsns. comprising copolymer with acid labile gps., a cpd. which releases acid upon exposure to actinic radiation and a benzotriazole deriv.

Derwent Class :

A89 E13 G06 L03 M11 P83 P84 U11 V04

Additional Words :

METHACRYLIC! ACRYLIC! METHACRYLATE! ACRYLATE!

Patent Assignee :

(HITB) HITACHI CHEM CO LTD

Inventor :

AKAHORI T; HIRO M; TACHIKI S

Nbr of Patents :

3

Nbr of Countries :

2

Patent Number :

DE4239830 A1 19930609 DW1993-24 G03F-007/039 Ger 21p *

AP: 1992DE-4239830 19921126

US5279923 A 19940118 DW1994-04 G03C-001/492 Eng 15p

AP: 1992US-0982559 19921127

DE4239830 C2 19950413 DW1995-19 G03F-007/039 Ger 28p

AP: 1992DE-4239830 19921126

Priority Number :

1991JP-0312512 19911127

Intl Patent Class :

C23F-001/00; C09D-005/44; C25D-013/00; C25D-013/06; C25D-005/02;
G03F-007/033; G03F-007/039; G03F-007/085; G03F-007/16; H05K-003/00;
H05K-003/06; H05K-003/18; C25D-013/04

Advanced IPC (V8) :

C23F-001/00 [2006-01 A F I R - -]; C09D-005/44 [2006-01 A - I R - -];
C25D-013/00 [2006-01 A L I R - -]; C25D-013/06 [2006-01 A L I R - -];
C25D-005/02 [2006-01 A L I R - -]; G03F-007/033 [2006-01 A L I R - -];
G03F-007/039 [2006-01 A - I R - -]; G03F-007/085 [2006-01 A - I R - -];
G03F-007/16 [2006-01 A - I R - -]; H05K-003/00 [2006-01 A L I R - -];
H05K-003/06 [2006-01 A L I R - -]; H05K-003/18 [2006-01 A L I R - -]

Core IPC (V8) :

C23F-001/00 [2006 C F I R - -]; C09D-005/44 [2006 C - I R - -];
C25D-013/00 [2006 C L I R - -]; C25D-013/04 [2006 C L I R - -];
C25D-005/02 [2006 C L I R - -]; G03F-007/033 [2006 C L I R - -];
G03F-007/039 [2006 C - I R - -]; G03F-007/085 [2006 C - I R - -];
G03F-007/16 [2006 C - I R - -]; H05K-003/00 [2006 C L I R - -];
H05K-003/06 [2006 C L I R - -]; H05K-003/18 [2006 C L I R - -]

US Patent Class :

430270000 430326000 522027000 522031000 522049000 522050000 522059000 522063000

Abstract :

DE4239830 A

Positive working photosensitive anionic electrodeposition coating resin compsns. comprising (a) a cpd. with gps. which are unstable w.r.t. acids; (b) a cpd. which liberates an acid upon exposure to actinic light; and (c) at least one cpd. chosen from cpds. of formulae (I) and

(II) in which R1 is H, halogen, OH, alkyl or alkoxy gp.; R2 is H, OH, alkyl, ester gp., phenyl or a gp. -X-R3; X is unsubstd. alkylene gp., alkylene substd. with a carboxyl gp., a cycloalkylene gp. or an alkylene ether gp.; R3 is OH, alkoxy, carboxyl or dialkylamino gp.; and n is 1, 2 or 3, with the proviso that if R2 is a gp. contg. a carboxyl gp., n may be 0; in which R1 is as above; R4 is H, alkyl or phenyl and n is 1, 2 or 3. Pref. (a) contains 1 or more gps. from e.g., t.-butoxycarbonyl, t.-amyloxycarbonyl, t.-amylcarbonate, tetrahydropyrenyl, etc.; esp. (a) is a copolymer of (meth)acrylic acid and e.g., t.-amyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, etc.; (b) is an oxadiazole cpd., iodonium salt, etc..

USE/ADVANTAGE: The compsns. can be electrodeposited onto conductive substrates, esp. Cu-clad laminates, to form photoresist layers with high sensitivity which after patternwise exposure to actinic radiation can be developed completely to form a good resist pattern without the incidence of underdevelopment phenomena associated with previous materials of this type. The compsns. are esp. useful for prodn. of printed circuit boards. .D

Manual Codes :

CPI: A08-M08 A11-B05A A12-E07A A12-L02B2 E11-G G06-D06 G06-E04 G06-F03C
G06-F03D G06-G17 G06-G18 L03-H04E2

EPI: U11-A06A V04-R01A1

Update Basic :

1993-24

Update Equiv. :

1994-04; 1995-19



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 42 39 830 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 39 830.4
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 92
㉒ Offenlegungstag: 9. 6. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
G 03 F 7/039
C 09 D 5/44
H 05 K 3/06
// C09D 7/02,7/06,
B01F 17/00,C08J
3/28,3/24

DE 42 39 830 A 1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
27.11.91 JP 3-312512

㉘ Anmelder:
Hitachi Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

㉙ Vertreter:
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte; Nielsen, F., Dr., Rechtsanw., 8000
München

㉚ Erfinder:
Hiro, Masahiko; Akahori, Toshihiko; Tachiki, Shigeo,
Hitachi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ

㉜ Beschrieben wird eine photoempfindliche Harzmasse, die
(a) eine Verbindung mit einer gegenüber Säuren instabilen
Gruppe, (b) eine Verbindung, die beim Aussetzen an aktini-
sches Licht eine Säure erzeugt, und (c) ein Benzotriazole-
derivat enthält. Diese Masse ist dazu geeignet, photoempfindli-
che anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungsmateria-
lien zu bilden, und sie ist zur Herstellung von gedruckten
Schaltungsplatten geeignet.

DE 42 39 830 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ, ein photoempfindliches anionisches Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterial vom positiven Typ, ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad, ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsverfahren und ein Verfahren zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten bzw. gedruckten Leiterplatten.

Bei der Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten wird zunächst eine Schicht einer photohärtenden Harzmasse auf einem Substrat gebildet. Anschließend wird diese Schicht bildweise mit aktinischem Licht bestrahlt, und die ungehärteten Teile werden durch Entwicklung entfernt, wodurch ein Resistmuster gebildet wird. Bei diesem Verfahren werden verschiedene Methoden zur Bildung einer Schicht einer photohärtenden Harzmasse angewendet. So ist beispielsweise eine Methode bekannt, bei der eine Lösung einer photohärtenden Harzmasse (Beschichtungslösung) auf ein Substrat durch Tauchbeschichten, Walzenbeschichten, Streichen im Steinberg-Streicher oder andere Beschichtungstechniken aufgeschichtet wird. Weiterhin ist eine Methode bekannt, bei der ein Film einer photohärtenden Harzmasse (ein photoempfindlicher Film) auf ein Substrat auflaminiert wird. Unter diesen Methoden wird nunmehr vorwiegend die Methode angewendet, bei der ein photoempfindlicher Film auflaminiert wird, da bei dieser Methode eine Schicht einer photoempfindlichen Harzmasse mit gleichförmiger Dicke durch einen einfachen Vorgang gebildet werden kann.

Im Hinblick auf die derzeitige Tendenz in Richtung auf gedruckte Schaltungsplatten mit höherer Dichte und höherer Präzision besteht ein wachsendes Bedürfnis nach Resistmustern mit höherer Qualität. Es sind daher Resistmuster erforderlich, die von Nadellöchern bzw. Löchern frei sind und die eine gute Haftung an der darunterliegenden Substratoberfläche haben. Man geht davon aus, daß die Methode, bei der ein photoempfindlicher Film auflaminiert wird und die derzeit vorwiegend angewendet wird, diesem Erfordernis nicht genügt. Bei dieser Methode kann einer Ungleichmäßigkeit der Substratoberfläche, die durch Narben zum Zeitpunkt der Substratherstellung, durch ungleichförmiges Polieren, durch Zwischenräume im Glasgewebe, das eine Innenschicht des Substrats bildet, durch eine Ungleichmäßigkeit der Löcher in der Kupferplattierung auf der Oberfläche etc. nur schlecht begegnet werden, und es ist schwierig, eine ausreichende Haftfähigkeit zu erhalten. Diese Schwierigkeiten können zwar bis zu einem gewissen Ausmaß dadurch überwunden werden, daß man die Laminierung des photoempfindlichen Films bei Unterdruck durchführt (vgl. JP-PS 59-3740), doch ist für ein derartiges Vorgehen eine spezielle und teure Vorrichtung erforderlich.

Unter diesen Umständen haben in neuerer Zeit erneut Lösungs-Beschichtungsverfahren, wie das Tauchbeschichten, Walzenbeschichten, Streichen im Steinberg-Streicher etc., Interesse gefunden. Bei diesen Beschichtungsverfahren treten jedoch die Probleme auf, daß es schwierig ist, die Filmdicke zu kontrollieren, daß die Gleichförmigkeit der Filmdicke nicht zufriedenstellend ist und daß Nadellöcher bzw. Löcher gebildet werden.

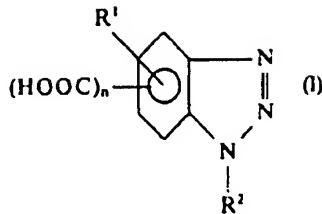
Um diese Probleme zu überwinden, sind schon mehrere Vorschläge gemacht worden, photoempfindliche Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterialien vom positiven Typ zu verwenden, die zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten mit Durchgangslöchern als geeignet angesehen werden. Diese Beschichtungsmaterialien, bei denen meistens als photoempfindliche Gruppe eine Chinondiazidgruppe verwendet wird, weisen aber immer noch Probleme, wie eine niedrige Photoempfindlichkeit, auf. Es ist daher ein neuer Vorschlag gemacht worden, ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterial zu verwenden, das ein chemisch verstärktes photoempfindliches Material vom positiven Typ enthält. Dieses Material umfaßt eine Kombination einer Verbindung, die beim Bestrahlen mit aktinischem Licht eine Säure erzeugt, und einer Verbindung, die durch die genannte erzeugte Säure zersetzt wird. Dieses Material hat eine verbesserte Löslichkeit in der Entwicklungslösung, und die Photoempfindlichkeit dieses Beschichtungsmaterials ist erheblich höher als diejenige von herkömmlichen Materialien, die eine Chinondiazidgruppe enthalten (EP-04 89 560-A1).

Bei diesen photoempfindlichen anionischen Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterialien vom positiven Typ tritt jedoch das Problem auf, daß aus dem kupferplattierten Laminat im Verlauf des Elektroabscheidungs-Beschichtens eluierte Kupferionen mit der Carboxylgruppe des Resistmaterials ein Chelat bilden können, wodurch eine Quasi-Quervernetzung hervorgerufen wird, so daß bei der Durchführung der Entwicklung mit einer Alkalilösung in einer Stufe nach dem Belichten der belichtete Teil nicht genügend entwickelt wird (nachstehend als "Unterentwicklung" bezeichnet).

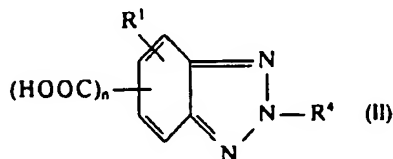
Aufgabe der Erfindung ist es daher, die oben beschriebenen Probleme des Standes der Technik zu eliminieren und eine photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungsmasse vom positiven Typ bereitzustellen, die dazu imstande ist, ein gutes Resistmuster mit hoher Empfindlichkeit zu bilden, ohne daß die Befürchtung einer Unterentwicklung besteht. Weiterhin sollen erfindungsgemäß ein photoempfindliches anionisches Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterial, ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad, in dem das genannte Beschichtungsmaterial verwendet wird, ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsverfahren und ein Verfahren zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten bzw. gedruckten Leiterplatten bereitgestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist eine photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie

- a) eine Verbindung, die eine gegenüber Säuren instabile Gruppe aufweist;
- b) eine Verbindung, die beim Aussetzen an aktinisches Licht eine Säure erzeugt; und
- c) eine Verbindung, dargestellt durch die Formel:



worin R¹ für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe steht; R² für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Estergruppe, eine Phenylgruppe oder eine Gruppe der Formel $-X-R^3$ steht; X für eine unsubstituierte Alkylengruppe, eine Alkylengruppe, die mit einer Carboxylgruppe substituiert ist, eine Cycloalkylengruppe oder eine Alkylengruppe steht; R³ für eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Dialkylamino-Gruppe steht; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, wobei jedoch, wenn R² eine eine Carboxylgruppe enthaltende Gruppe ist, n den Wert 0 haben kann, und/oder dargestellt durch die Formel:



worin R¹ wie oben definiert ist; R⁴ für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe steht; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, enthält.

Die Erfindung stellt auch ein photoempfindliches anionisches Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterial vom positiven Typ bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es durch Neutralisation der oben beschriebenen photoempfindlichen anionischen Elektroabscheidungs-Beschichtungsmasse vom positiven Typ erhalten worden ist.

Die Erfindung stellt weiterhin ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es das genannte photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterial vom positiven Typ enthält.

Die Erfindung stellt weiterhin ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsverfahren bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Substrat, dessen Oberfläche elektrisch leitfähig ist, in das oben genannte Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad eintaucht und daß man eine Gleichstromspannung anlegt, wobei das genannte Substrat als Anode geschaltet ist. Die Erfindung stellt schließlich ein Verfahren zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten bzw. gedruckten Leiterplatten bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den auf einem Substrat nach dem obigen Verfahren gebildeten Elektroabscheidungs-Überzugsfilm belichtet und den Film entwickelt.

Die erfindungsgemäße photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungsmasse vom positiven Typ enthält als Komponente (a) eine Verbindung, die eine gegenüber Säuren instabile Gruppe hat. Diese Verbindung schließt verschiedene Typen von Verbindungen ein, die verwendet werden können, sofern sie mindestens eine gegenüber Säuren instabile Gruppe im Molekül haben. Beispiele für die gegenüber Säuren instabilen Gruppen sind t-Butoxycarbonyl, t-Amyloxycarbonyl, Isobornyloxycarbonyl, t-Butylcarbonat, t-Amylcarbonat, Isobornylcarbonat, Trimethylsiloxy, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranlyl, Acetal, Ketal, Orthoester und Enoether. Von diesen gegenüber Säuren instabilen Gruppen wird die t-Amyloxycarbonylgruppe im Hinblick auf die Photoempfindlichkeit und die Stabilität besonders bevorzugt.

Wenn eine polymere Verbindung als Verbindung mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe [Komponente (a)] verwendet wird, dann wird vorzugsweise ein Polymeres verwendet, das durch Copolymerisation eines polymerisierbaren Monomeren mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe im Molekül mit einem Monomeren, das eine Carboxylgruppe, wie eine Acrylsäure- oder Methacrylsäuregruppe, enthält, erhalten worden ist. Beispiele für solche polymerisierbaren Monomeren mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe sind t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, t-Amylacrylat, t-Amylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Tetrahydrofuranylacrylat und Tetrahydropyranlylmethacrylat. Von diesen Monomeren werden t-Amylacrylat und t-Amylmethacrylat bevorzugt.

Die Menge des polymerisierbaren Monomeren mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe, die für die Copolymerisation verwendet wird, beträgt vorzugsweise nicht weniger als 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmonomeren, die das Copolymere bilden. Wenn die Menge des genannten Monomeren weniger als 10 Gew.-Teile beträgt, dann neigt die erhaltene Masse zu einer geringeren Photoempfindlichkeit. Die Menge des Carboxylgruppen-enthaltenden Monomeren, wie beispielsweise der Acrylsäure oder Methacrylsäure, beträgt vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-Teile, mehr bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmonomeren, die das Copolymere bilden. Wenn die Menge der Acryl- oder Methacrylsäure weniger als 2 Gew.-Teile beträgt, dann hat die erhaltene Harzmasse eine schlechtere Wasserdispergierbarkeit, und sie neigt zu einer

Verschlechterung ihrer Stabilität und ihrer Elektroabscheidungseigenschaften. Wenn die Menge andererseits über 35 Gew.-Teile hinausgeht, dann wird die Tendenz festgestellt, daß die Gleichförmigkeit des Überzugsfilms und seine Beständigkeit gegenüber der Entwicklungslösung vermindert wird.

Die erfindungsgemäß als Komponente (a) geeigneten Polymeren können weiterhin solche einschließen, die durch Copolymerisation mit anderen copolymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind. Beispiele für solche anderen copolymerisierbaren Monomeren sind Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Benzylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Diacetonacrylamid und Vinyltoluol. Diese Monomeren können allein oder in Kombination verwendet werden. Die Menge dieses bzw. dieser weiteren copolymerisierbaren Monomeren, die für die Copolymerisation verwendet wird, beträgt vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmonomeren, die das Copolymere bilden. Wenn die Menge des genannten Monomeren über 80 Gew.-Teile hinausgeht, dann neigt die erhaltene Masse zu einer geringeren Photoempfindlichkeit.

Unter den polymeren Verbindungen, die als Verbindung mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe oder als Komponente (a) verwendet werden können, wird am meisten ein Copolymere aus Acryl- oder Methacrylsäure, t-Amylacrylat und/oder t-Amylmethacrylat und einem anderen bzw. anderen copolymerisierbaren Monomeren bevorzugt.

Das genannte Copolymere kann durch übliche Lösungspolymerisation der genannten polymerisierbaren Monomeren in einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators, wie Azobisisobutyronitril, Azobisdimethylvaleronitril, Benzoylperoxid und dergleichen, synthetisiert werden. Als organisches Lösungsmittel können zum Beispiel Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Methoxypropanol, Propoxypropanol, Toluol, Xylol, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanol, Butylacetat, Ethylacetat, Chlorbenzol, Dioxan und dergleichen verwendet werden. Diese Copolymeren haben vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 150 000. Wenn das gewichtsmittlere Molekulargewicht weniger als 5000 beträgt, dann besteht die Neigung, daß die mechanische Festigkeit des Resists schwächer wird, während andererseits, wenn das Molekulargewicht über 150 000 hinausgeht, die Tendenz besteht, daß die Viskosität der Lösung zu hoch wird, wodurch es schwierig wird, einen dünnen und gleichförmigen Überzugsfilm (photoempfindlichen Film) zu erhalten.

Das hierin genannte gewichtsmittlere Molekulargewicht ist der Wert, der durch Gelpermeations-Chromatographie erhalten worden ist und in Standard-Polystyrol umgewandelt worden ist.

Wenn die polymere Verbindung mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe ein Homopolymere, hergestellt aus einem polymerisierbaren Monomeren mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe im Molekül, wie oben beschrieben, oder ein Copolymere aus einem polymerisierbaren Monomeren mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe, wie oben beschrieben, und einem Monomeren ohne Carboxylgruppe, wie das oben genannte weitere-copolymerisierbare-Monomere, das keine Carboxylgruppe enthält, ist, dann ist es erforderlich, im Hinblick auf die Dispergierbarkeit in Wasser, die Elektroabscheidungseigenschaften und die filmbildenden Eigenschaften ein Bindemittel mit einer Carboxylgruppe zu verwenden. Als Bindemittel werden vorzugsweise hochmolekulare Verbindungen aus Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Copolymerisationsreaktanten verwendet. Solche hochmolekularen Verbindungen können solche sein, die dadurch erhalten worden sind, daß eine weitere Copolymerisation mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren vorgenommen worden ist. Als Beispiele für solche weiteren copolymerisierbaren Monomeren können Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Benzylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Diacetonacrylamid, Vinyltoluol und dergleichen genannt werden. Diese Monomeren können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

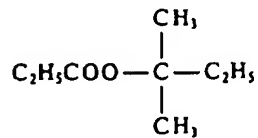
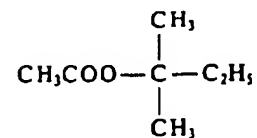
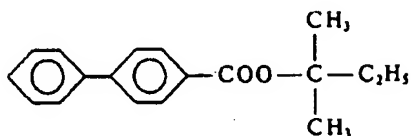
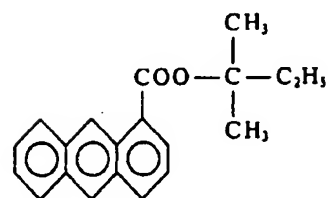
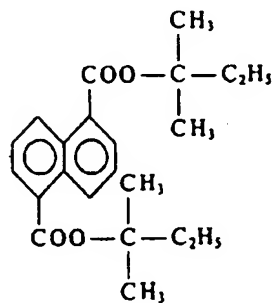
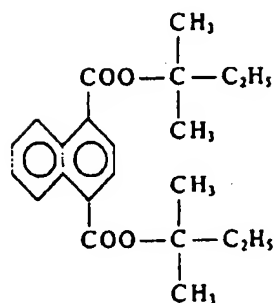
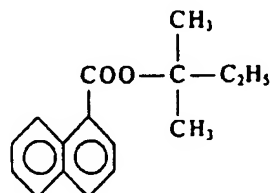
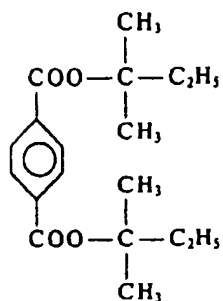
Die Copolymerisationsmenge von Acrylsäure oder Methacrylsäure in dem Bindemittel, das eine Carboxylgruppe hat, ist vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-Teile, mehr bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile Gesamtmonomere, die das Copolymere bilden. Wenn die Copolymerisationsmenge weniger als 2 Gew.-Teile beträgt, dann hat die erhaltene Harzmasse eine schlechte Wasserdispergierbarkeit, und in diesem Fall können auch die Stabilitäts- und Elektroabscheidungseigenschaften verschlechtert sein. Wenn andererseits die Copolymerisationsmenge über 35 Gew.-Teile hinausgeht, dann tritt die Tendenz auf, daß eine Verschlechterung der Gleichförmigkeit des Überzugsfilms und seiner Beständigkeit gegenüber der Entwicklungslösung gezeigt wird. Das Bindemittel kann in der gleichen Weise wie die Copolymeren synthetisiert werden. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Bindemittels liegt vorzugsweise im Bereich von 5000 bis 150 000. Wenn das gewichtsmittlere Molekulargewicht weniger als 5000 beträgt, dann neigt die mechanische Festigkeit des Resists dazu, niedriger zu werden. Wenn es andererseits über 150 000 hinausgeht, dann wird die Viskosität der Lösung zu hoch, wodurch es unmöglich wird, einen dünnen und gleichförmigen Überzugsfilm (photoempfindlichen Film) zu erhalten.

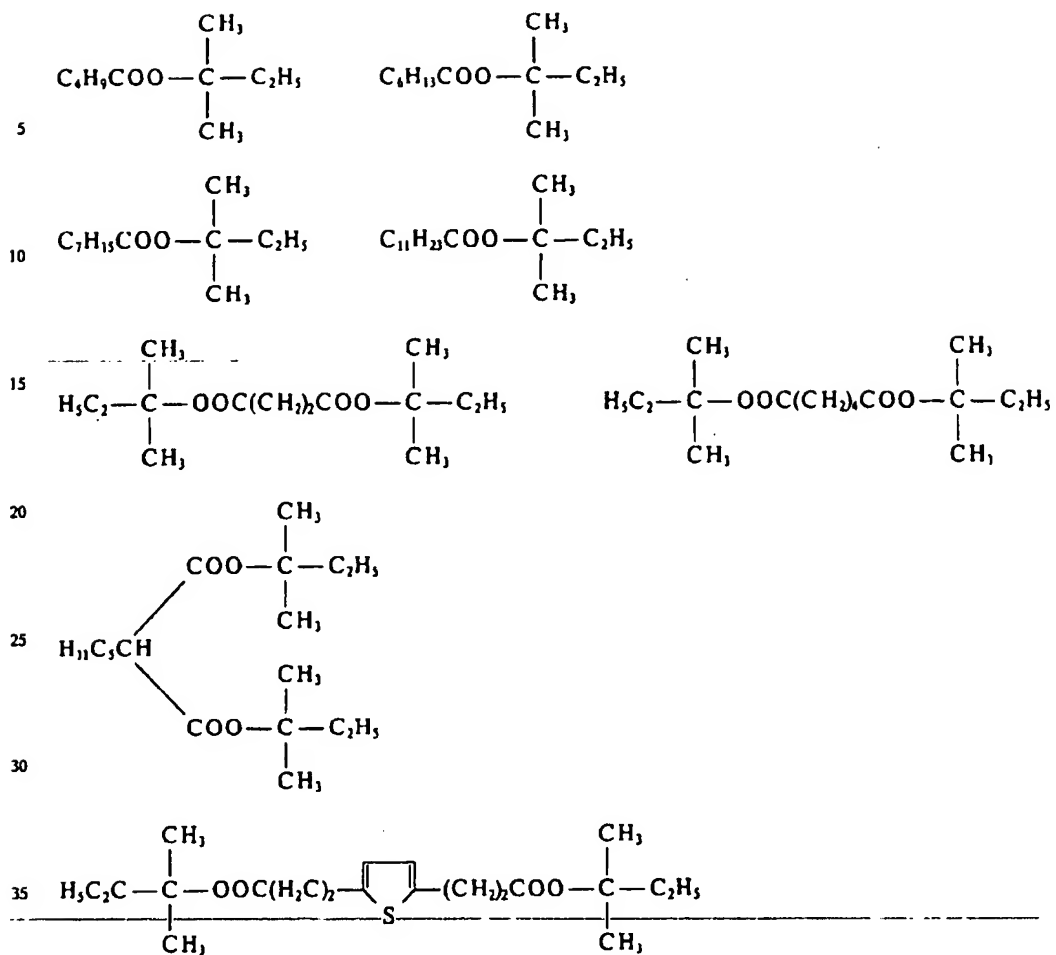
Die Menge des für diesen Zweck verwendeten Bindemittels beträgt vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der polymeren Verbindung, die im Molekül eine gegenüber Säuren instabile Gruppe hat und die keine Carboxylgruppe aufweist, und des Bindemittels. Wenn die Menge des Bindemittels weniger als 30 Gew.-Teile beträgt, dann hat die erhaltene Harzmasse eine schlechte Wasserdispergierbarkeit. Wenn sie andererseits über 90 Gew.-Teile hinausgeht, dann neigt die Masse zu einer niedrigeren Photoempfindlichkeit.

Wenn eine niedermolekulare Verbindung als Verbindung mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe im Molekül verwendet wird, dann ist es im Hinblick auf die Wasserdispergierbarkeit, die Elektroabscheidungseigenschaften und die filmbildenden Eigenschaften der erhaltenen Masse erforderlich, ein Bindemittel mit einer

Carboxylgruppe zu verwenden, wie es oben beschrieben wird.

Beispiele für die hierin angeführten niedermolekularen Verbindungen sind Verbindungen der folgenden Formeln:





40

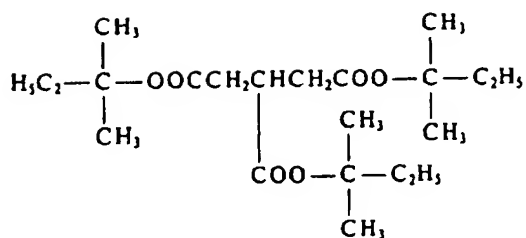
45

50

55

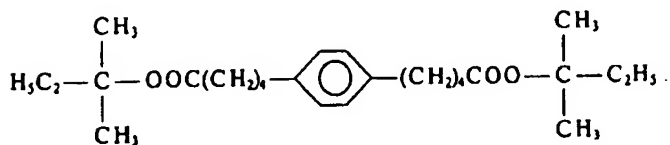
60

65

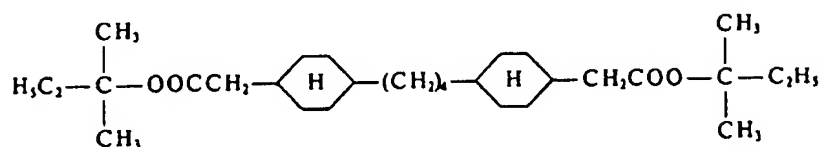


5

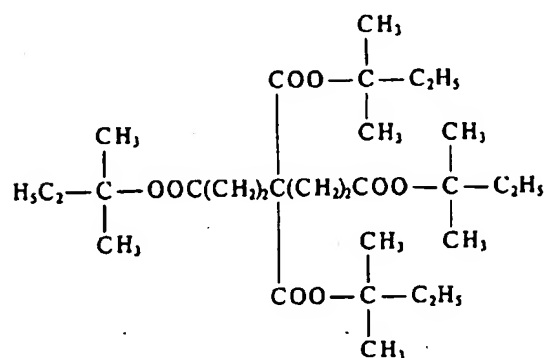
10



15



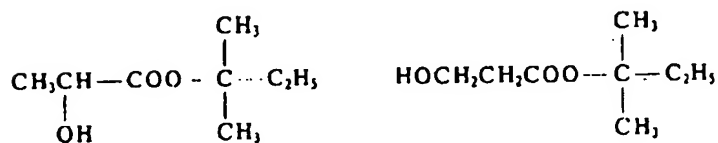
20



25

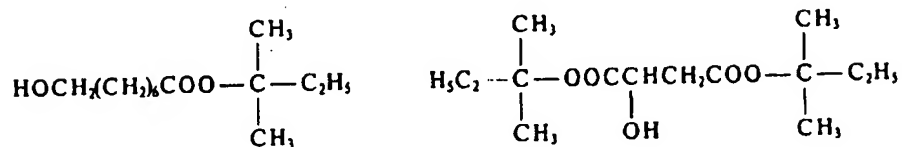
30

35

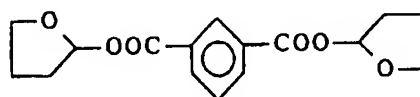
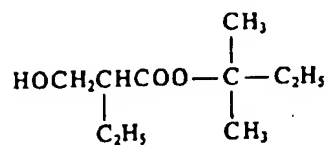


40

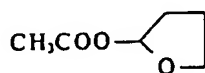
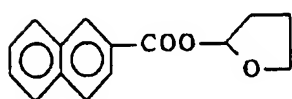
45



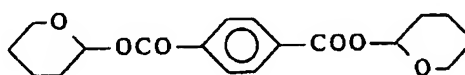
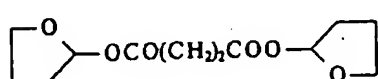
50



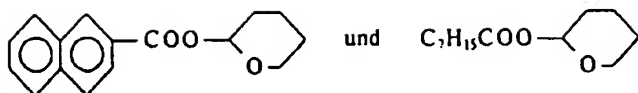
55



60



65



5

In diesem Falle beträgt die verwendete Menge des Bindemittels vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der niedermolekularen Verbindung mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe im Molekül, und des Bindemittels. Wenn die Menge des Bindemittels weniger als 30 Gew.-Teile beträgt, dann neigt die erhaltene Harzmasse zu einer Verschlechterung der Wasserdispergierbarkeit. Wenn sie andererseits über 90 Gew.-Teile hinausgeht, dann neigt die Masse zu einer Verminderung der Photoempfindlichkeit.

10

Es ist auch empfehlenswert, als genanntes Bindemittel eine hochmolekulare Verbindung zu verwenden, die dadurch erhalten worden ist, daß im wesentlichen ein polymerisierbares Monomeres mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe im Molekül, wie oben beschrieben, und Acrylsäure oder Methacrylsäure als Carboxylgruppen-enthaltendes Monomeres copolymerisiert werden. In diesem Falle kann die Menge der hochmolekularen Verbindung, die als Bindemittel, das eine Carboxylgruppe aufweist, verwendet wird, mehr als 90 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der niedermolekularen Verbindung und des Bindemittels betragen.

15

Die Verbindung mit einer gegenüber Säuren instabilen Gruppe im Molekül [die Komponente (a)] wird in einer Menge von vorzugsweise 50 bis 99,5 Gew.-Teilen, mehr bevorzugt 70 bis 98 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der genannten Verbindung (a) und der Verbindung, die beim Belichten mit aktinischem Licht eine Säure erzeugt [Komponente (b)], verwendet. Wenn die Menge weniger als 50 Gew.-Teile ist, dann wird der Anteil der Verbindung (b), die beim Belichten mit aktinischem Licht eine Säure erzeugt, zu hoch, was eine Verminderung der Stabilität des Produkts bewirkt. Wenn andererseits die Menge über 99,5 Gew.-Teile hinausgeht, dann besteht die Neigung, daß sich die Photoempfindlichkeit des Produkts erniedrigt.

20

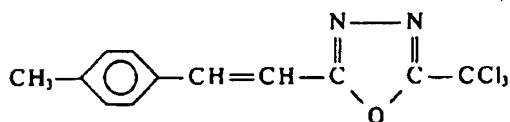
Die erfindungsgemäße Harzmasse enthält auch als Komponente (b) eine Verbindung, die beim Belichten mit aktinischem Licht eine Säure erzeugt, d. h. einen Photosäure-Generator.

25

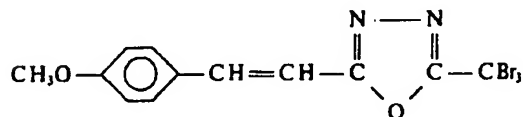
Typische Beispiele für diese Verbindungen sind:

Oxadiazolderivate, die mit einer Trihalogenmethylgruppe substituiert sind, wie:

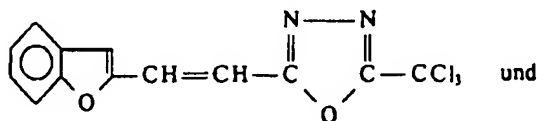
30



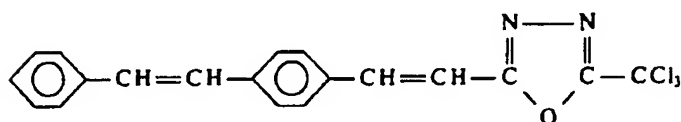
35



40



45



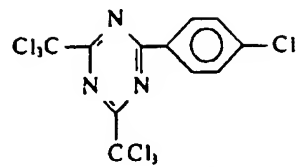
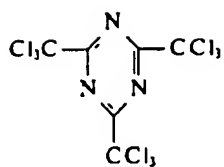
50

s-Triazinderivate, die mit einer Trihalogenmethylgruppe substituiert sind, wie:

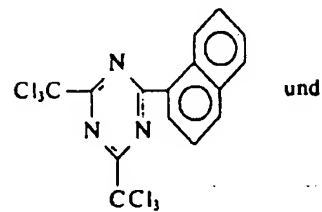
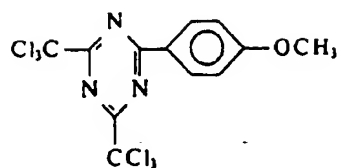
55

60

65



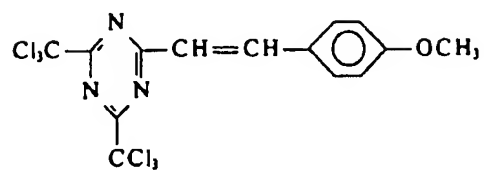
5



und

10

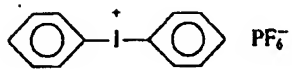
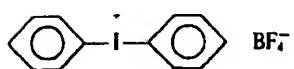
15



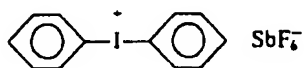
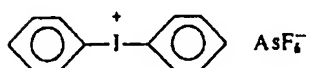
20

Iodoniums Salze, wie

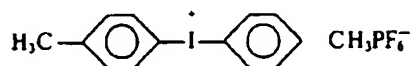
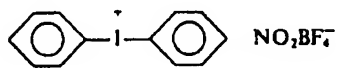
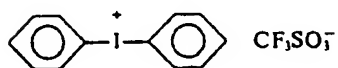
25



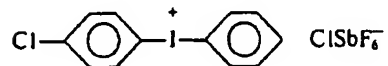
30



35



40



45

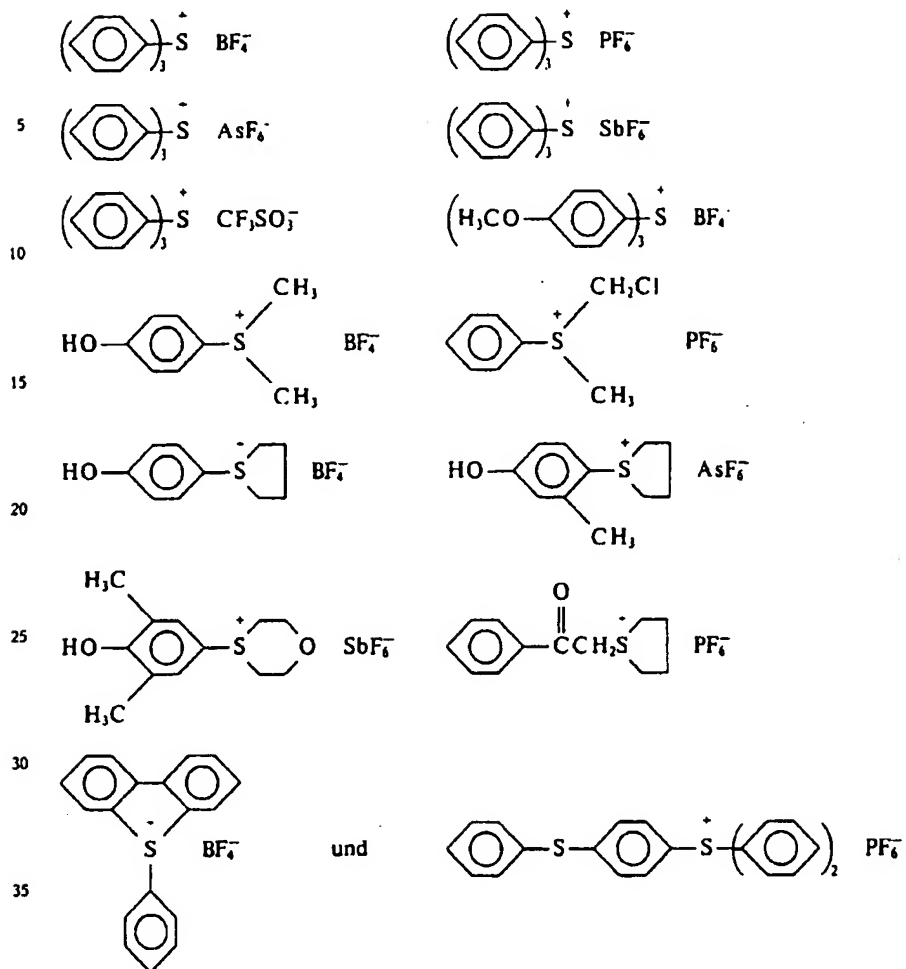
Sulfoniumsalze, wie:

50

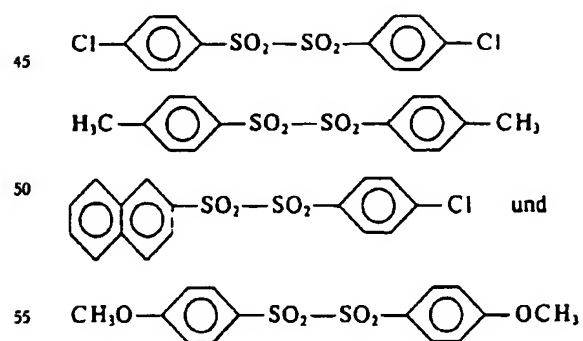
55

60

65



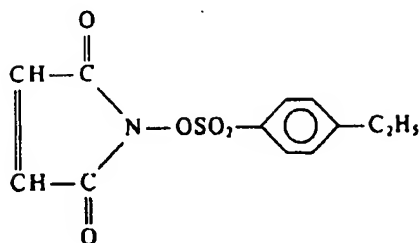
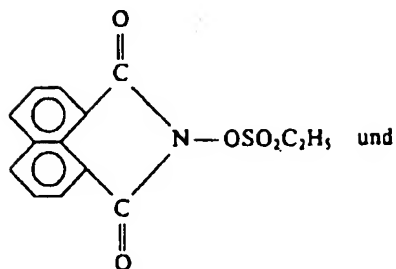
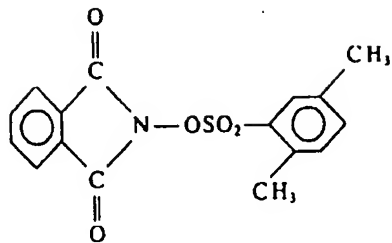
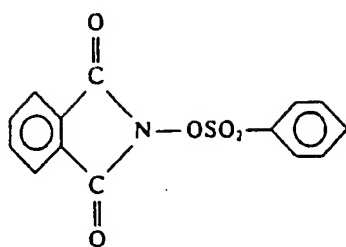
40 Disulfonderivate, wie:



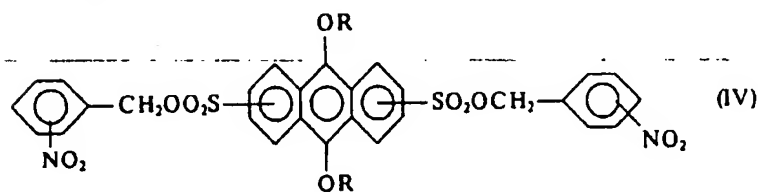
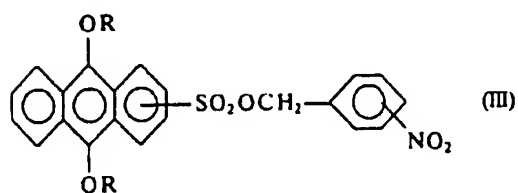
und Imidosulfonatderivate, wie:

60

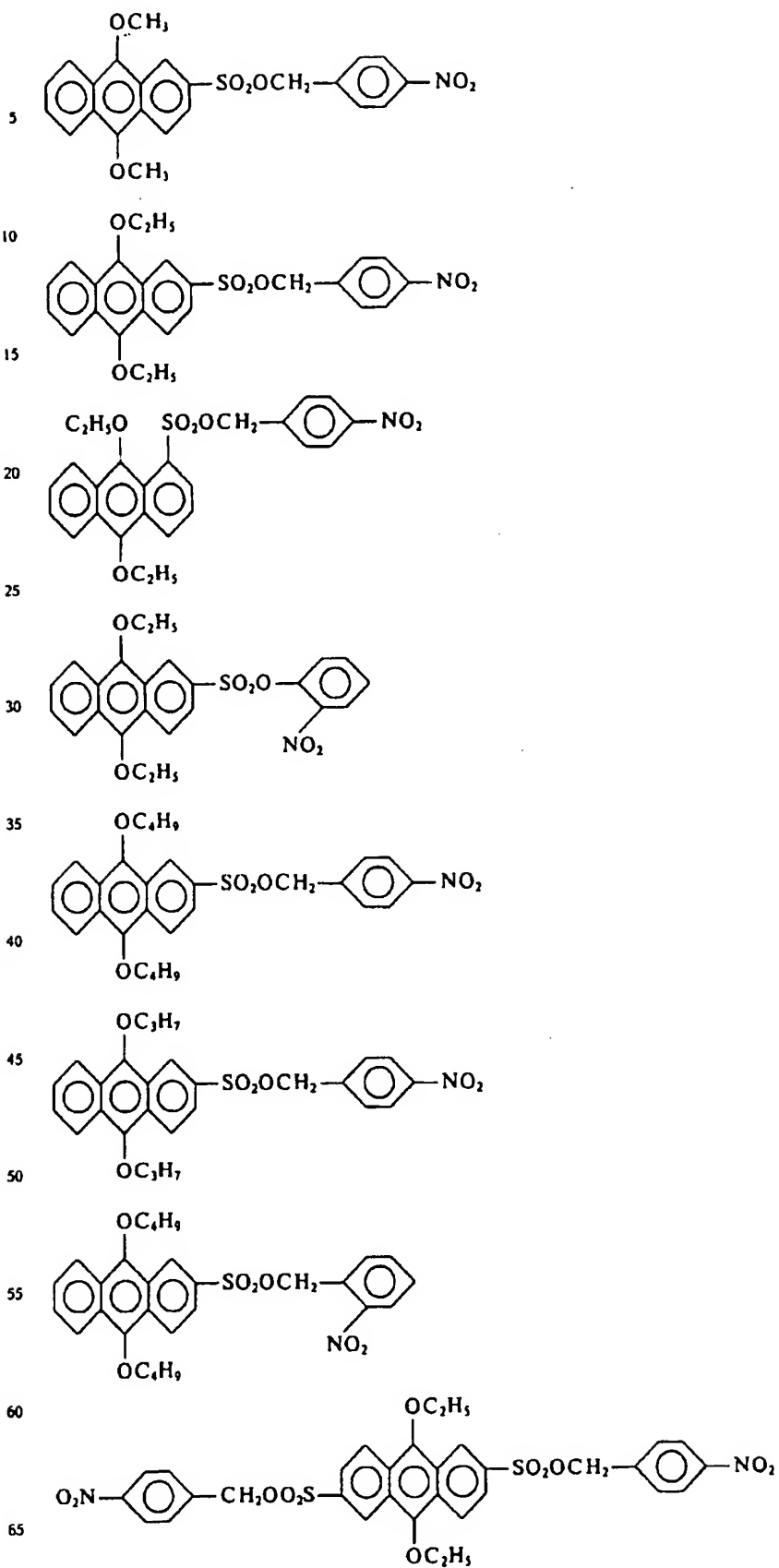
65

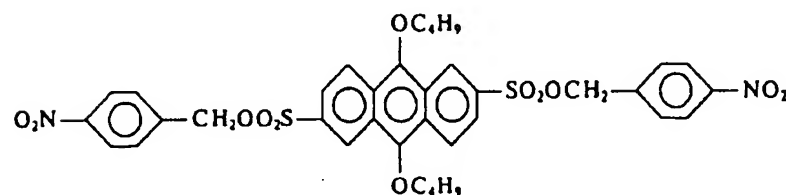
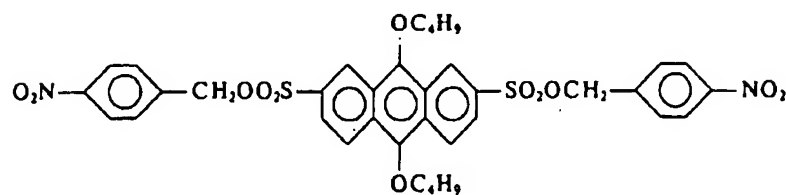
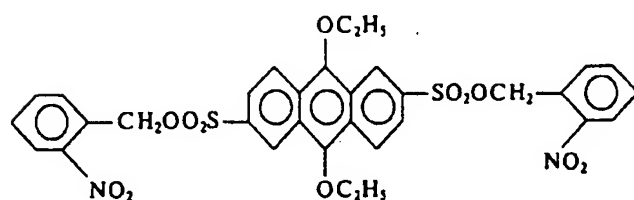
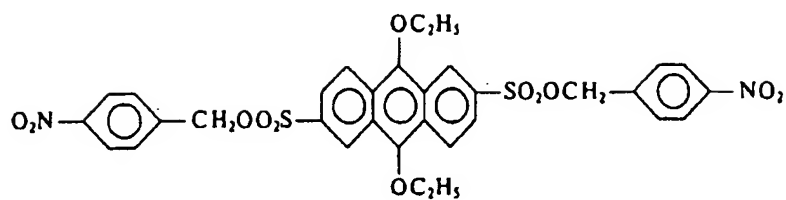


Von diesen Verbindungen werden die Nitrobenzylderivate der folgenden Formel III oder IV bevorzugt:



worin R eine Alkylgruppe ist. Typische Beispiele dieser Verbindungen werden nachstehend anhand ihrer Strukturformel gezeigt:

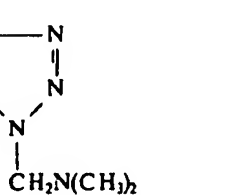
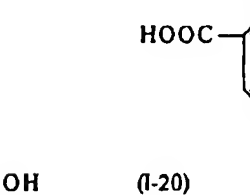
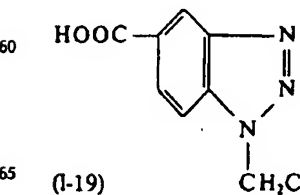
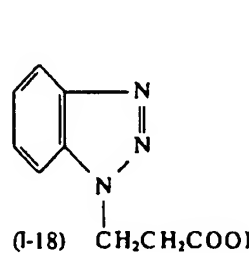
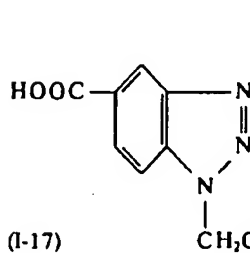
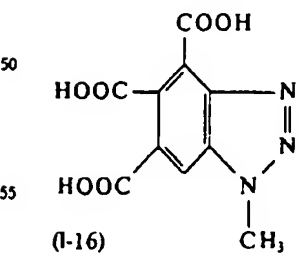
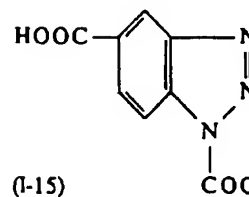
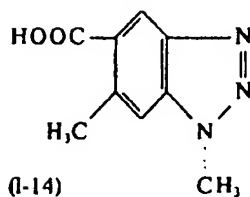
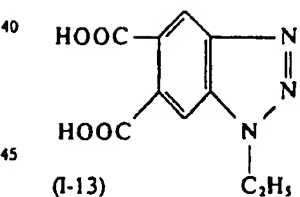
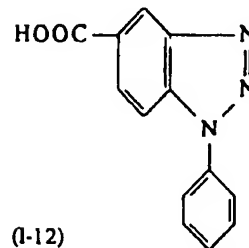
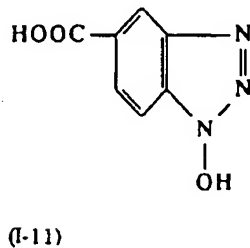
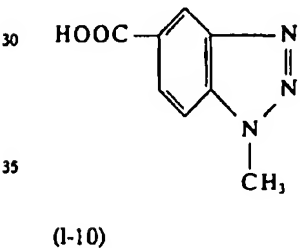
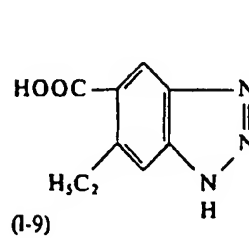
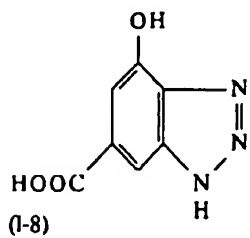
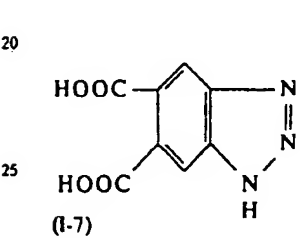
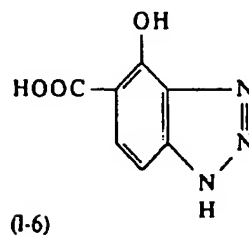
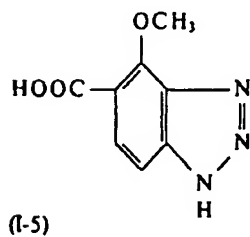
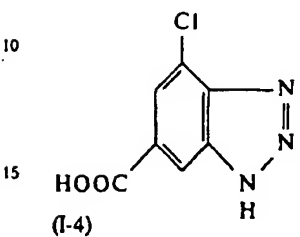
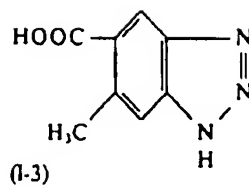
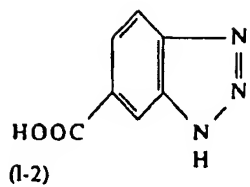
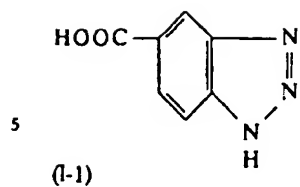


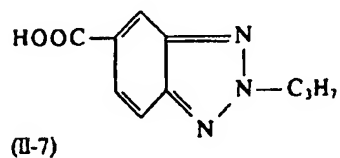
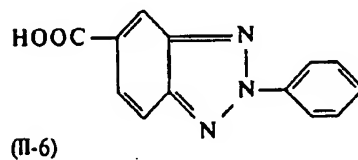
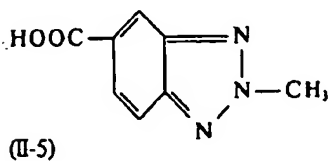
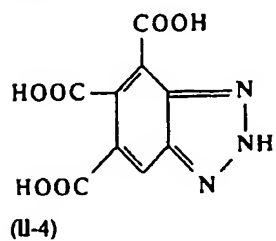
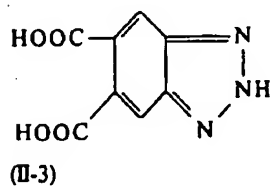
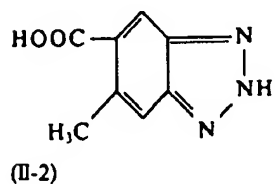
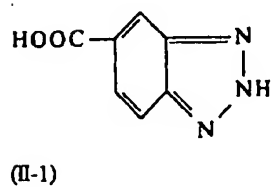
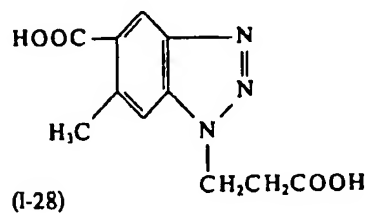
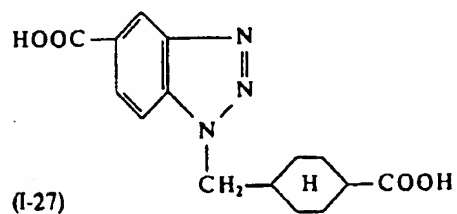
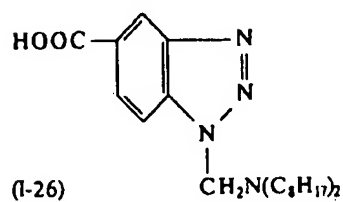
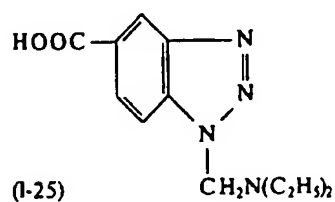
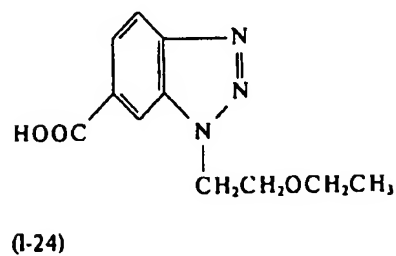
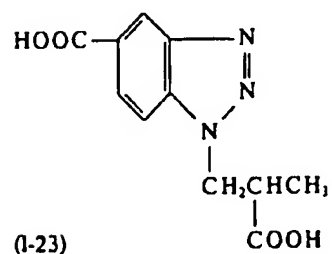
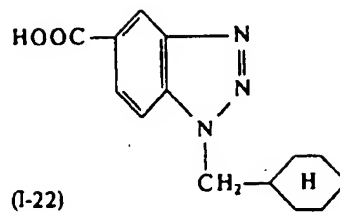
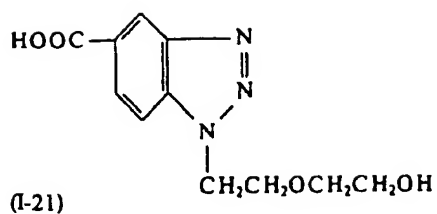


etc.

Die Verbindung (b), die beim Aussetzen an aktinisches Licht eine Säure erzeugt, wird in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-Teilen, mehr bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Verbindung (a), die eine gegenüber Säuren instabile Gruppe im Molekül hat, und der Verbindung (b), die beim Belichten mit aktinischem Licht eine Säure erzeugt, verwendet. Wenn die Menge geringer als 0,5 Gew.-Teile ist, dann neigt die Photoempfindlichkeit zu einer Verringerung, während andererseits, wenn die Menge über 50 Gew.-Teile hinausgeht, die Stabilität des Produkts zu einer Erniedrigung neigt.

Die Komponente (c) mindestens eine der Verbindungen, die durch die folgenden Formeln (I) und (II) angegeben werden:





etc.

Diese Verbindungen (c) können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Die (Gesamt)menge der Verbindung(en) der Formel (I) und/oder (II) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-Teilen, mehr bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile der photoempfindlichen anionischen Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ, die die Komponenten (a), (b) und (c) enthält. Wenn der Gehalt weniger als 0,1 Gew.-Teile beträgt, dann neigen die Effekte der Verbindung zur Überwindung einer Unterentwicklung und zur Verbesserung der Elektroabscheidungseigenschaften dazu, nicht ausreichend zu sein. Wenn andererseits der Gehalt über 15 Gew.-Teile hinausgeht, dann neigt die Stabilität des Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad zu einer Verschlechterung.

Die erfindungsgemäße photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ kann weiterhin ein oder mehrere geeignete Additive, wie Sensibilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Haftungsförderer, Oberflächen-Schmiermittel, Dispergierungsmittel, anorganische Füllstoffe und dergleichen, enthalten.

Zur Herstellung eines Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterials aus der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Harzmasse werden vorzugsweise die genannten jeweiligen Komponenten zuerst gleichförmig in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel aufgelöst. Dies ist jedoch nicht wesentlich. Als hydrophiles organisches Lösungsmittel können Dioxan, Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Diethylenglykol und dergleichen, und zwar entweder einzeln oder in Kombination, verwendet werden. Das organische Lösungsmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 300 Gew.-Teilen oder weniger pro 100 Gew.-Teile der Gesamt-Feststoffkomponenten verwendet.

Sodann wird zu der resultierenden Lösung eine Base gegeben, um die in dem Polymeren enthaltenen Carboxylgruppen zu neutralisieren. Dies erleichtert die Auflösung oder Dispergierung der Masse in Wasser unter Erhalt einer photoempfindlichen anionischen Elektroabscheidungs-Beschichtungsmasse vom positiven Typ.

Als Base können zum Beispiel Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Diisopropylamin, Dimethylaminoethanol, Morpholin, Ammoniak, Natriumhydroxid und dergleichen, entweder einzeln oder in Kombination, verwendet werden.

Die Base wird in einer Menge von vorzugsweise 0,4 bis 1,0 Äquivalenten pro Äquivalent der Carboxylgruppe in dem Polymeren verwendet. Wenn die Menge der Base weniger als 0,4 Äquivalente beträgt, dann neigt die Wasser-Dispersionsstabilität in dem Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad zu einer Erniedrigung. Wenn andererseits die Menge über 1,0 Äquivalent hinausgeht, dann kann die Dicke des elektrisch abgeschiedenen Überzugsfilms (der photoempfindlichen Schicht) zu gering werden. Weiterhin wird in diesem Fall die Lagerungsstabilität des Produkts verschlechtert.

Sodann wird die so erhaltene Beschichtungsmasse in Wasser aufgelöst oder dispergiert, um ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad herzustellen. Das Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad hat einen Feststoffgehalt von gewöhnlich 5 bis 20 Gew.-%. Sein pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich von 6,0 bis 9,0. Wenn der pH-Wert weniger als 6,0 beträgt, dann kann die Dispersion gestört sein, was zu einer Verzögerung der Elektrophorese führt. Wenn andererseits der pH höher als 9,0 ist, dann kann der einmal elektrisch abgeschiedene Film wiederaufgelöst werden, so daß demgemäß überhaupt kein Film gebildet wird. Um den pH-Wert in dem oben definierten bevorzugten Bereich zu halten, kann eine Base, wie oben beschrieben, später zur Einstellung des pH-Werts zugegeben werden.

Ein oberflächenaktives Mittel, wie ein nichtionisches, kationisches oder anionisches oberflächenaktives Mittel, kann in geeigneter Weise zugesetzt werden, um die Wasserdispersierbarkeit oder die Dispersionsstabilität der photoempfindlichen anionischen Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ zu erhöhen. Ein hydrophobes Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, 2-Ethylhexylalkohol oder dergleichen, kann gleichfalls zugesetzt werden, um den Aufbau bei der Elektroabscheidung zu erhöhen.

Bei der Durchführung der Elektroabscheidungs-Beschichtung der Oberfläche eines Substrats (in diesem Falle sollte mindestens die Substratoberfläche mit einem Metall, wie Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink oder dergleichen, oder einer Legierung solcher Metalle plattiert sein, daß die Substratoberfläche elektrisch leitfähig wird) unter Verwendung des auf die obige Weise erhaltenen Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad wird das Substrat in das Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad eingetaucht, und es wird eine Gleichstromspannung von 50 bis 400 Volt über einen Zeitraum von 10 Sekunden bis 5 Minuten angelegt, wobei das Substrat als Anode geschaltet ist. Bei diesem Vorgang wird die Temperatur des Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad vorzugsweise so kontrolliert, daß sie bei 15 bis 30°C gehalten wird.

Nach dieser Elektroabscheidungs-Beschichtung wird das beschichtete Material aus dem Beschichtungsbad herausgenommen, mit Wasser gewaschen, ablaufen gelassen und mit Heißluft oder anderen Maßnahmen getrocknet. Eine zu hohe Trocknungstemperatur könnte eine Zersetzung der gegenüber Säuren instabilen Gruppe in der Beschichtungsmasse bewirken, so daß gewöhnlich das Trocknen bei einer Temperatur unterhalb 110°C durchgeführt wird.

Die Dicke des so erhaltenen Überzugsfilms (der photoempfindlichen Schicht) beträgt vorzugsweise 2 bis 50 µm. Wenn die Filmdicke weniger als 2 µm ist, dann neigt die Beständigkeit des Films gegenüber dem Entwickler zu einer Verschlechterung, und bei der Verwendung des Überzugsfilms zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten wird die Beständigkeit gegenüber der Ätzlösung und dem Ätzfaktor zu niedrig, wenn das gebildete Resistmuster der Ätzbehandlung unterworfen wird. Wenn andererseits die Filmdicke über 50 µm hinausgeht, dann wird manchmal die Auflösung des Resistmusters schlechter.

Der Überzugsfilm wird sodann bildweise mit aktinischem Licht bestrahlt, um im belichteten Teil eine Säure zu bilden, und er wird erforderlichenfalls 1 bis 20 Minute(n) auf 80 bis 150°C erhitzt und sodann entwickelt, um den nichtbelichteten Teil zu entfernen, wodurch ein Resistmuster gebildet wird.

Als Lichtquelle für das aktinische Licht wird die Verwendung einer Quelle empfohlen, die Licht mit einer

Wellenlänge von 300 bis 450 nm emittieren kann, wie einer Quecksilber-Bogenlampe, einer Kohle-Bogenlampe, einer Xenon-Bogenlampe und dergleichen.

Die Entwicklung kann gewöhnlich in der Weise durchgeführt werden, daß eine wäßrige alkalische Lösung von Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid oder dergleichen aufgesprüht wird oder daß in die wäßrige alkalische Lösung eingetaucht wird.

Erfindungsgemäß bewirken die Verbindungen der Formeln (I) und (II) (Benzotriazolderivate mit einer Carboxylgruppe), die als Komponente (c) verwendet werden, die Eliminierung der Unterentwicklung, und sie verbessern die Elektroabscheidungseigenschaften. Sie können weiterhin als Sensibilisatoren wirken und tragen auch zu einer Verbesserung der Photoempfindlichkeit bei.

Die Erfindung wird in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert.

Synthesebeispiel 1

In einen Kolben, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Tropftrichter und einem Stickstoff-Einleitungsrohr ausgestattet war, wurden 1130 g Propylenglykol-monomethylether eingebracht und unter Rühren und unter Einführen von Stickstoffgas auf 90°C erhitzt. Als die Temperatur bei 90°C konstant geworden war, wurde eine Mischlösung von 100 g Methacrylsäure, 650 g tert.-Amylmethacrylat, 250 g n-Butylacrylat und 10 g Azobisisobutyronitril tropfenweise im Verlauf von 3 Stunden in den Kolben eingegeben. Danach wurde 3 Stunden lang bei 90°C gerührt. Sodann wurde eine Lösung, hergestellt durch Auflösen von 3 g Azobisdimethylvaleronitril in 100 g Propylenglykol-monomethylether, tropfenweise in den Kolben über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Danach wurde 4 Stunden lang bei 90°C gerührt.

Das so erhaltene Copolymere (nachstehend als P-1 bezeichnet) hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 38 000 und eine Säurezahl von 65. Der Feststoffgehalt der Copolymer-(P-1)-Lösung betrug 45,1 Gew.-%.

Synthesebeispiel 2

In den gleichen Kolben, wie im Synthesebeispiel 1 verwendet, wurden 1130 g Propylenglykol-monomethylether eingebracht und unter Rühren und unter Einleiten von Stickstoffgas auf 90°C erhitzt. Als die Temperatur bei 90°C konstant geworden war, wurde eine Mischlösung von 77 g Methacrylsäure, 310 g tert.-Amylmethacrylat, 450 g 2-Ethylhexylacrylat, 163 g Methylmethacrylat und 7 g Azobisisobutyronitril tropfenweise in den Kolben im Verlauf von 3 Stunden zugegeben. Danach wurde 3 Stunden lang bei 90°C gerührt. Sodann wurde eine Lösung, hergestellt durch Auflösen von 3 g Azobisdimethylvaleronitril in 100 g Propylenglykol-monomethylether, tropfenweise in den Kolben im Verlauf von 10 Minuten gegeben. Danach wurde 4 Stunden lang bei 90°C gerührt.

Das so erhaltene Copolymere (nachstehend als P-2 bezeichnet) hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 45 000 und eine Säurezahl von 50,2. Der Feststoffgehalt der Copolymer-(P-2)-Lösung betrug 45,3 Gew.-%.

Synthesebeispiel 3

In den gleichen Kolben, wie im Synthesebeispiel 1 verwendet, wurden 1130 g Propylenglykol-monopropylether eingebracht und unter Rühren und unter Einleiten von Stickstoffgas auf 80°C erhitzt. Als die Temperatur bei 80°C konstant geworden war, wurde eine Mischlösung von 48 g Acrylsäure, 500 g Isobornylmethacrylat, 359 g 2-Ethylhexylacrylat und 10 g Azobisisobutyronitril tropfenweise in den Kolben im Verlauf von 3 Stunden zugegeben. Danach wurde 4 Stunden lang bei 80°C gerührt. Sodann wurde eine Lösung, hergestellt durch Auflösen von 3 g Azobisdimethylvaleronitril in 100 g Propylenglykol-monopropylether, tropfenweise in den Kolben im Verlauf von 10 Minuten gegeben. Danach wurde 6 Stunden lang bei 80°C gerührt.

Das so erhaltene Copolymere (nachstehend als P-3 bezeichnet) hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 51.000 und eine Säurezahl von 60,1. Der Feststoffgehalt der Copolymer-(P-3)-Lösung betrug 44,7 Gew.-%.

Beispiel 1

Zu 221 g der Copolymer(P-1)-Lösung wurden 8 g p-Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat und 1 g Benzotriazolderivat (I-1) gegeben. Danach wurden 9,5 g Triethylamin zugegeben, um die Mischlösung zu neutralisieren. Sodann wurden 780 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,8) erhalten wurde.

Beispiel 2

Zu 221 g der Copolymer(P-2)-Lösung wurden 7 g p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat und 2 g Benzotriazolderivat (I-26) gegeben. Danach wurden 8,0 g Triethylamin zugegeben, um die Mischlösung zu neutralisieren. Sodann wurden 770 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,5) erhalten wurde.

Beispiel 3

Zu 224 g der Copolymer(P-3)-Lösung wurden 8 g p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat und 1 g Benzotriazolderivat (I-1) gegeben. Danach wurden 7,0 g Triethylamin zur Neutralisation zugesetzt. Hierauf wurden 800 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroab-

scheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,8) erhalten wurde.

Beispiel 4

5 Zu 221 g der Copolymer(P-1-)Lösung wurden 3 g Di-t-amylterephthalat, 8 g p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat und 1 g Benzotriazolderivat (I-1) gegeben. Danach wurden 7,0 g Triethylamin zur Neutralisation der Lösung zugesetzt. Hierauf wurden 820 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,8) erhalten wurde.

Beispiel 5

10 Zu 221 g der Copolymer(P-1-)Lösung wurden 1 g 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin, 5 g p-Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat und 1 g Benzotriazolderivat (I-1) gegeben. Danach wurden 9,5 g Triethylamin zur Neutralisation der Lösung zugegeben. Hierauf wurden 780 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,6) erhalten wurde.

Beispiel 6

20 Zu 221 g der Copolymer(P-1-)Lösung wurden 3 g Triphenylsulfonium-hexafluorantimonat und 1 g Benzotriazolderivat (I-1) gegeben. Danach wurden 9,5 g Triethylamin zur Neutralisation der Lösung zugegeben. Hierauf wurden 770 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,9) erhalten wurde.

Beispiel 7

25 Zu 221 g der Copolymer(P-2-)Lösung wurden 1 g 2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin, 7 g p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat und 2 g Benzotriazolderivat (I-26) gegeben. Danach wurden 8,0 g Triethylamin zugesetzt. Hierauf wurden 770 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,5) erhalten wurde.

Beispiel 8

35 Zu 221 g der Copolymer(P-2-)Lösung wurden 3 g Diphenyliodumhexafluorantimonat und 2 g Benzotriazolderivat (I-26) gegeben. Danach wurden 8,0 g Triethylamin zur Neutralisation der Lösung zugesetzt. Hierauf wurden 770 g destilliertes Wasser tropfenweise zu der Lösung unter Rühren gegeben, wodurch ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad (pH 7,5) erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 1

40 Wie in Beispiel 1 wurde ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad erhalten, mit der Ausnahme, daß kein Benzotriazolderivat (I-1) verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 2

45 Wie in Beispiel 2 wurde ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad erhalten, mit der Ausnahme, daß kein Benzotriazolderivat (I-26) verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 3

50 Ein Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad wurde wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß lediglich 5 g Benzotriazol, das keine Carboxylgruppe aufweist, anstelle des Benzotriazolderivats (I-1) verwendet wurden.

In jedes der in den Beispielen 1 bis 8 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 erhaltenen Elektroabscheidungs-Beschichtungsbäder wurden jeweils ein kupferplattiertes Glas-Epoxyaminat (KCL-E-61, hergestellt von Hitachi Chemical Company, Ltd.), das als Anode diente, und eine Edelstahlplatte (SUS 304, 200 mm x 75 mm x 1 mm), die als Kathode diente, eingetaucht. Es wurde 3 Minuten lang bei 25°C eine Gleichstromspannung angelegt, wodurch auf der Oberfläche des kupferplattierten Laminats ein elektrisch abgeschiedener Überzugsfilm (photoempfindlicher Film) gebildet wurde. Dieser wurde sodann mit Wasser gewaschen, ablaufen gelassen und 15 Minuten bei 80°C getrocknet. Die Beziehung zwischen der angelegten Spannung und der Dicke des gebildeten elektrisch abgeschiedenen Überzugsfilms ist in Tabelle 1 gezeigt.

60 Sodann wurden die einzelnen Überzugsfilme bildweise über eine Photoresistmaske belichtet, wobei eine 3-kW-Ultrahochdruck-Quecksilberlampe verwendet wurde. Danach wurde 10 Minuten lang auf 130°C in einem Ofen erhitzt, und es wurde mit einer wäßrigen Lösung von 1 Gew.-% Natriumcarbonat entwickelt. Zur Bewertung der Photoempfindlichkeit der einzelnen Überzugsfilme wurde die Belichtung gemessen, die erforderlich war, um in der Stufentabelle die vierte Stufe zu erhalten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Weiterhin wurde zur Bestätigung der Anwesenheit oder der Abwesenheit einer Unterentwicklung das Substrat nach der Entwicklung in eine 1 gew.-%ige Kupferchlorid-Lösung 1 Minute lang eingetaucht, und hierauf wurde visuell der Ätzgrad (Ätzverhalten) des Substrats an seinem nichtbelichteten Teil beobachtet. Die Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Komponente	Komponente	Komponente	Angelegte Spannung (V)	Dicke des elektrisch abgeschiedenen Films (μm)	Belichten (mJ/cm ²)	Ätzeigenschaften*)
(a)	(b)	(c)	(V)	(μm)	(mJ/cm ²)	
Beispiel 1	P-1	p-Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat	100	8,0	150	O
Beispiel 2	P-2	p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat	90	8,5	160	O
Beispiel 3	P-3	p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat	100	8,0	185	O
Beispiel 4	P-1	p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat	80	7,5	120	O
Beispiel 5	P-1	p-Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat	100	7,5	140	O
2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin						
Beispiel 6	P-1	Triphenylsulfonium-hexafluorantimonat	100	8,0	125	O
Beispiel 7	P-2	p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat	90	8,0	150	O
2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin						
Beispiel 8	P-2	Diphenyliodid-hexafluorantimonat	90	7,5	130	O
Vergl.-Beispiel 1	P-1	p-Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat	180	6,0	250	x
Vergl.-Beispiel 2	P-2	p-Nitrobenzyl-9,10-dipropoxyanthracen-2-sulfonat	170	5,5	200	x
Vergl.-Beispiel 3	P-1	p-Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat	180	6,0	250	xx
O: gut (keine Unterentwicklung). x: schlecht (es blieb eine gewisse Unterentwicklung zurück). xx: sehr schlecht (erhebliche Unterentwicklung).						

O: gut (keine Unterentwicklung).

x: schlecht (es blieb eine gewisse Unterentwicklung zurück).

xx: sehr schlecht (erhebliche Unterentwicklung).

Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 wird ersichtlich, daß bei Verwendung der Massen der Beispiele 1 bis 8, die ein Benzotriazolderivat mit einer Carboxylgruppe enthalten, die gleiche Überzugs-Filmdicke bei niedriger Spannung erhalten werden kann und daß weiterhin die Elektroabscheidungseigenschaften im Vergleich zu der Verwendung der Massen der Vergleichsbeispiele 1 bis 2 verbessert werden. Bei diesen Vergleichsbeispielen ist das genannte Benzotriazolderivat nicht verwendet worden. Weiterhin kann unter Verwendung der Massen der Beispiele 1 bis 8 eine höhere Photoempfindlichkeit erhalten werden als bei Verwendung der Massen der Vergleichsbeispiele 1 bis 2. Was die Unterentwicklung anbetrifft, so ist im Falle der Vergleichsbeispiele 1 bis 2 die Ätzung nicht perfekt erfolgt, was eine teilweise Unterentwicklung bewirkt. Demgegenüber ist im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 8 die Ätzung perfekt erfolgt, und es ist keine Spur einer Unterentwicklung zurückgeblieben.

Andererseits sind beim Vergleichsbeispiel 3, bei dem lediglich ein Benzotriazol ohne Carboxylgruppe anstelle eines Benzotriazolderivats mit einer Carboxylgruppe verwendet worden ist, die Elektroabscheidungseigenschaften die gleichen wie bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 2. Es wird aber kein Effekt einer Verbesserung der Elektroabscheidungseigenschaften festgestellt, wie es gemäß Tabelle 1 im Falle der Beispiele 1 bis 8 ersichtlich ist. Was die Unterentwicklung anbetrifft, so ist das Ergebnis im Falle, daß kein Benzotriazol(derivat) zugesetzt worden ist (Vergleichsbeispiele 1 bis 2), erheblich schlechter. Dieser Effekt ist das krasse Gegenteil zu demjenigen, der im Falle der Beispiele 1 bis 4 gesehen wird. Dies weist darauf hin, daß die verschiedenen Effekte, die bei den Beispielen 1 bis 8 ersichtlich sind, nicht durch bloße Zugabe eines Chelierungsmittels bewirkt worden sind. Anders ausgedrückt, die in den Beispielen 1 bis 8 beobachteten Verbesserungen von verschiedenen Eigenschaften sind durch die Zugabe einer speziellen Verbindung, d. h. eines Triazolderivats, mit einer Carboxylgruppe hervorgerufen worden.

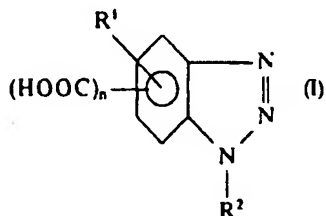
Es erübrigt sich, darauf hinzuweisen, daß die mit den Massen der Beispiele 1 bis 8 nach dem Entwickeln erhaltenen Resistmuster eine ausgezeichnete Konfiguration mit einer Auflösung von 50 µm hatten.

Somit werden durch Verwendung der erfindungsgemäßen photoempfindlichen anionischen Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ, des erfindungsgemäßen Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterials und des erfindungsgemäßen Elektroabscheidungs-Beschichtungsbades die Elektroabscheidungseigenschaften verbessert, und es kann im Vergleich zu den herkömmlichen Produkten ein elektrisch abgeschiedener Überzugsfilm mit hoher Photoempfindlichkeit gebildet werden. Ein Substrat, das daher durch das erfindungsgemäße Elektroabscheidungs-Beschichtungsverfahren mit einer photoempfindlichen Schicht versehen worden ist, ist daher von den Risiken einer Unterentwicklung am belichteten Teil nach der Entwicklung frei. Bei seiner Verwendung zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten ist es, da ein Resistmuster mit hoher Auflösung erhalten werden kann, möglich, gedruckte Schaltungsplatten mit sehr hoher Qualität zu erhalten. Schließlich kann das erfindungsgemäß gebildete Resistmuster auch als Relief verwendet werden. Es ist weiterhin möglich, ein kupferplattiertes Laminat als Substrat zu verwenden und es aufzubringen, um ein Photoresist zum Ätzen und Plattieren zu bilden.

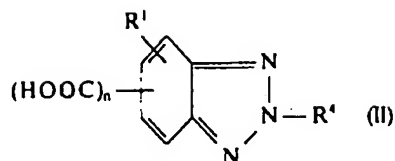
Patentansprüche

1. Photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungs-Harzmasse vom positiven Typ, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) eine Verbindung, die eine gegenüber Säuren instabile Gruppe aufweist;
- b) eine Verbindung, die beim Aussetzen an aktinisches Licht eine Säure erzeugt; und
- c) mindestens eine Substanz, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (I) und (II):



worin R¹ für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe steht; R² für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Estergruppe, eine Phenylgruppe oder eine Gruppe der Formel $-X-R^3$ steht; X für eine unsubstituierte Alkylengruppe, eine Alkylengruppe, die mit einer Carboxylgruppe substituiert ist, eine Cycloalkylengruppe oder eine Alkylengruppe steht; R³ für eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Dialkylaminogruppe steht; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, wobei jedoch, wenn R² eine Carboxylgruppe enthaltende Gruppe ist, n den Wert 0 haben kann;



worin R' wie oben definiert ist; R'' für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe steht; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, enthält.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber Säuren instabile Gruppe in der Komponente (a) eine *t*-Amyloxycarbonylgruppe ist.

3. Photoempfindliches anionisches Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterial vom positiven Typ, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Neutralisation der photoempfindlichen anionischen Elektroabscheidungs-Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 vom positiven Typ erhalten worden ist.

4. Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad, dadurch gekennzeichnet, daß es das photoempfindliche anionische Elektroabscheidungs-Beschichtungsmaterial vom positiven Typ nach Anspruch 3 enthält.

5. Elektroabscheidungs-Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein elektrisch leitfähiges Substrat in das Elektroabscheidungs-Beschichtungsbad nach Anspruch 4 eintaucht und eine Gleichstromspannung anlegt, wobei das genannte Substrat die Anode ist.

6. Verfahren zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten bzw. gedruckten Leiterplatten, dadurch gekennzeichnet, daß man einen auf einem Substrat durch Elektroabscheidung gemäß Anspruch 5 gebildeten Überzugsfilm belichtet und den Film entwickelt.

7. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) eine Komponente ist, die ein oder mehrere *t*-Butoxycarbonylgruppen, *t*-Amyloxycarbonylgruppen, Isobornyloxycarbonylgruppen, *t*-Butylcarbonatgruppen, *t*-Amylcarbonatgruppen, Isobornylcarbonatgruppen, Trimethylsiloxygruppen, Tetrahydrofuranylegruppen, Tetrahydropyranylegruppen, Acetalgruppen, Ketalgruppen, Orthoestergruppen oder Enolethergruppen hat.

8. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ein Copolymeres von Acrylsäure oder Methacrylsäure und mindestens einem Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus *t*-Butylacrylat, *t*-Butylmethacrylat, *t*-Amylacrylat, *t*-Amylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Tetrahydrofuranyleacrylat und Tetrahydropyranylemethacrylat, ist.

9. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) ein Oxadiazolderivat, ein *s*-Triazinderivat, ein Iodoniumsalz, ein Sulfoniumsalz, ein Disulfonderivat, ein Imidosulfonatderivat oder ein Nitrobenzylderivat ist.

- Leerseite -